

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-065579

(43)Date of publication of application : 20.03.1991

(51)Int.Cl.

C04B 41/87

A61L 31/00

B01J 20/02

B05D 1/02

B05D 3/02

(21)Application number : 01-198730

(71)Applicant : ASAHI OPTICAL CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.1989

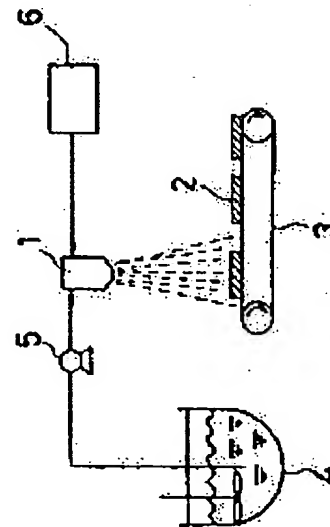
(72)Inventor : OGAWA TETSURO
NAGANUMA KAZUHIRO

(54) PRODUCTION OF CERAMIC MATERIAL HAVING POROUS CALCIUM PHOSPHATE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily form a porous calcium phosphate film having a definite thickness by applying a slurry containing a specific calcium phosphate to a ceramic substrate and calcining the coated substrate.

CONSTITUTION: A slurry having a viscosity of $\leq 10\text{cp}$ is produced by dispersing 0.1-10wt.% of calcium phosphate having a primary particle diameter of $\leq 1,000\text{\AA}$, a Ca/P ratio of 1.5-1.666 and a purity of $\geq 99.5\text{wt.}\%$. The slurry and air B are supplied to a two-fluid nozzle 1 and sprayed at a volume ratio (slurry/air) of 1/(3,600-1,000) while scanning at a speed of 10-100cm/sec to apply the slurry to a ceramic substrate 3. The coated substrate is dried and then calcined at 700-1400° C.



BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-65579

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)3月20日

C 04 B 41/87
A 61 L 31/00
B 01 J 20/02
B 05 D 1/02
3/02

A 7412-4G
B 6971-4C
6939-4G
6122-4F
6122-4F

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑮ 発明の名称 リン酸カルシウム多孔質膜を有するセラミックス材料の製造方法

⑯ 特 願 平1-198730

⑰ 出 願 平1(1989)7月31日

⑱ 発 明 者 小 川 哲 朗 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社
内

⑲ 発 明 者 長 沼 和 弘 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社
内

⑳ 出 願 人 旭光学工業株式会社 東京都板橋区前野町2丁目36番9号

㉑ 代 理 人 弁理士 三 浦 邦 夫

明 細 書

1. 発明の名称

リン酸カルシウム多孔質膜を有するセラミックス材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一次粒子径が1000Å以下で、Ca/P比が1.5～1.666のリン酸カルシウムを0.1～10重量%含む粘度10cp以下のスラリーをセラミックス基板に噴霧塗布し、乾燥し、700℃～1400℃で焼成することを特徴とするリン酸カルシウム多孔質膜を有するセラミックス材料の製造方法。

2. 噴霧塗布を、二流体ノズルを用いてスラリー供給量/空気供給量の体積比が1/3600～1/1000となるように設定して行う請求項1記載のセラミックス材料の製造方法。

3. 二流体ノズルを噴霧塗布したい基板に対して毎秒10～100cmの速度で走査する請求項1記載のセラミックス材料の製造方法。

4. リン酸カルシウムが99.5%以上の高純度

のものである請求項1記載のセラミックス材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

「利用分野」

本発明は、吸着剤、分離剤、生体材料、バイオリアクター、センサーなどとして有用なリン酸カルシウム多孔質膜を有するセラミックス材料の製造方法に関する。

「従来技術及びその問題点」

ハイドロキシアパタイトなどのリン酸カルシウム系化合物は、優れた生体親和性を有するため、生体材料として利用が種々検討されている。例えば、特開昭61-213056号公報には、湿式法で製造されたリン酸カルシウムを約500～1000℃で仮焼成して成形体用原料粉末とし、これにバインダを混合して所望の形態に成形した後、前記成形体用原料粉末を別のバインダでスラリー状態としたものを前記成形物に塗布、乾燥し、焼成することにより生体材料を製造する方法が記載されている。しかしながら、この方法ではバイ

ングを使用するため、製造コストが高くなる。

さらに特開昭62-297284号公報には、溶射によってリン酸カルシウム膜を形成することが開示されている。しかし、この方法では、膜の付着強度が低く、また、細孔径のコントロールが困難である。

「発明の目的」

本発明は、セラミックス基材上に極めて薄く、膜厚の均一なリン酸カルシウム多孔質膜を有するセラミックス材料を効率よく安価に製造する方法を提供することを目的とする。

「発明の構成」

本発明によるリン酸カルシウム多孔質膜を有するセラミックス材料の製造方法は、一次粒子径が1000Å以下で、Ca/P比が1.5～1.666のリン酸カルシウムを0.1～10重量%含む粘度10cp以下のスラリーをセラミックス基板に噴霧塗布し、乾燥し、700～1400℃で焼成することを特徴とする。

本発明に使用するリン酸カルシウムは、Ca/

P比が1.5～1.666のものである。Ca/P比が1.5未満であると、焼成時にピロリン酸カルシウムが生成するため、多孔質膜が形成できない。また、Ca/P比が1.666を超えると、焼成時に酸化カルシウムCaOが生じ、表面がアルカリ性になってしまう。Ca/P比が1.666の場合に、最も安定なハイドロキシアパタイトとなる。

また、本発明においては一次粒子径が1000Å以下のリン酸カルシウムを使用する。1000Åを超えると、粒子の焼結活性が低下し、粒子同士の結合が弱くなり、膜の強度が低下する。さらに、基板とリン酸カルシウム粒子との結合も弱くなる。また、蛋白質、酵素、ウイルスなどを吸着固定する目的で使用する場合には、膜の細孔径は100～1000Åが最適であり、このような細孔を形成するには、一次粒子径が1000Åを超えないことが必要である。また、ガスセンサー、湿度センサーなどに使用する場合にも、上記の範囲の細孔径が好ましい。

このようなリン酸カルシウムは、公知の方法で

製造することができ、例えば、カルシウム化合物とリン酸化合物とを水中で反応させる湿式法で合成することができる。

本発明に使用するリン酸カルシウムは、99.5%以上の高純度のリン酸カルシウムであることが好ましく、換言すれば、不純物が0.5重量%未満であることが好ましい。本発明により得られるセラミックス材料を生体高分子等を固定してバイオリアクター等として利用する際には、鉛、砒素などの生体に有害な重金属が含まれていないことが必要である。また、ガスセンサー等、電気抵抗の変化を利用する場合には、電気特性に影響を及ぼす不純物の濃度は可能な限り低いことが、センサーの性能の向上及び安定化の点で望ましい。したがって、原料として純度の高いものを用いることが必要である。例えば、カルシウム化合物として水酸化カルシウムを用いる場合には、超高純度水酸化カルシウム（錦日本石灰工業所製CSH）やJIS特級の炭酸カルシウムを1000℃で焼成し、純水で水和したものなどを用いる。また、リ

ン酸化合物としてリン酸を用いる場合には、JIS規格の特級のものを用いるのが好ましい。

本発明においては、上記のように高純度の原料を用いてまず、Ca/P比が1.5～1.666のリン酸カルシウム系化合物の0.1～10重量%スラリーを製造する。この濃度が0.1重量%未満であると、塗膜が薄いものしか得られず、また、生産性が低くなる。しかし、10重量%を超えると、粘度が高くなり、二流体ノズルから噴霧する際に微粒化が困難になり、ノズルが閉塞したり、塗布時に液ダレ等のむらが生じる危険がある。

さらに、リン酸カルシウムスラリーの粘度が10cp以下であることが必要である。粘度が10cpを超えると、噴霧ノズルの閉塞が起こるおそれがある。

本発明においては、上記のようなリン酸カルシウムスラリーをセラミックス基板に噴霧塗布するが、セラミックス基板としては、リン酸カルシウム系セラミックス、アルミナ系セラミックス、ジルコニア系セラミックスなど、任意のものを使用

することができる。これらの基板は、予め焼結したもので、仮焼成したものあるいは圧粉体であってもよく、緻密体であっても、多孔体であってもよい。

また、噴霧塗布に用いる装置には、特に制限はないが、空気圧を利用して液滴を微粒化しうる二流体ノズルが好ましい。二流体ノズルを利用して噴霧塗布する際には、スラリー供給量/空気供給量の体積比が $1/3600 \sim 1/1000$ となるように設定して行うのが好ましい。さらに具体的には、スラリー供給量を $0.5 \sim 4 \text{ l/時}$ とし、空気供給量を $30 \sim 70 \text{ l/分}$ 、空気圧を $4 \sim 7 \text{ kg/cm}^2$ とするのが好ましい。スラリーの供給量が多いと、液ダレによるむらを生じ、空気量が少なくても、また、空気圧が低くても、液ダレによるむらが生じるので、上記範囲が好ましい。このような液ダレは、ノズルから噴霧された霧の液滴が大きくなるために起こるものと考えられる。

さらに、二流体ノズルを塗布したい基板に対して $10 \sim 100 \text{ cm/秒}$ で走査することによりスラ

リーを均一に塗布することができる。走査速度が遅いと、液ダレによるむらが生じ、速すぎると、膜厚が薄くなり、均一な多孔質膜の形成が困難となる。

リン酸カルシウムスラリーの塗布量は、目的とする製品に応じて、焼成後に所望の多孔質膜が得られるように適宜決定することができる。

上記のようにして噴霧塗布したリン酸カルシウム層を乾燥した後、 $700 \sim 1400^\circ\text{C}$ で焼成する。焼結温度を変えることにより細孔径を制御することもできる。一般に、焼結温度の上昇に伴い、一次粒子の成長が進行し、細孔径が増大する。ただし、一次粒子密度が高い場合は、緻密化が起こることもある。

「発明の実施例」

次に、実施例に基づいて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

試薬特級レベルの純度を有する水酸化カルシウ

ムスラリーとリン酸水溶液をCa/Pモル比が5/3になるように配合し、 25°C で反応させて、平均粒子サイズ約 $500 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$ の棒状ハイドロキシアパタイト一次粒子を含有するスラリーを公知の湿式法により合成した。最終固型分濃度は2%とした。得られたハイドロキシアパタイトスラリーを超音波及びホモジナイザーで分散した後、攪拌槽に移槽し、攪拌しながら二流体ノズルとしてスプレイングシステム社製エアーマイジングノズルを用いてアルミナ基板に噴霧塗布した。アルミナ基板としては、ハイブリッドIC用アルミナセラミックス基板($30 \times 30 \times 1 \text{ cm}$)を用いた。

ハイドロキシアパタイトスラリーの塗布方法を第1図に示す。二流体ノズル1の下方にアルミナ基板2を移動するベルトコンベア3を、ノズルと基板との距離が 30 cm になるように設置した。基板の移動速度を 10 cm/秒 とした。二流体ノズル1には、攪拌槽4からポンプ5を用いてスラリー(粘度 2 cp)を 2 l/時 で供給し、エアコンプレ

ッサー6から空気を 60 l/分 で供給した。空気圧は 6 kg/cm^2 であった。

このようにしてアルミナ基板にアパタイト層を塗布した後、室温で乾燥し、さらに電気炉で昇温速度 100°C/時 で 1100°C まで加熱し、この温度に2時間保持して焼成した。焼成した基板断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、膜厚は約 $2 \mu\text{m}$ 、平均細孔径は $2000 \sim 5000 \text{ \AA}$ であった。

基板断面の粒子構造を走査型電子顕微鏡写真を第2図に示す。

「発明の効果」

本発明方法によれば、セラミックス基板上に一定の膜厚を有するリン酸カルシウム多孔質膜を容易に安価に形成することができ、その膜厚や細孔径を容易に制御でき、また、多孔質膜の付着強度も高い。

本発明により得られる、リン酸カルシウム多孔質膜を有するセラミックス材料は、活性の高いリン酸カルシウム多孔質膜を有するため、吸着剤、

分離剤、生体材料、バイオリアクター、センサーなどとして有用である。

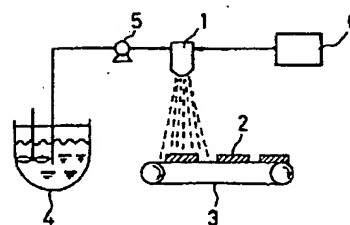
4. 図面の簡単な説明

第1図はスラリーの塗布方法の説明図、第2図は実施例1で製造したセラミックス材料の断面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

符号の説明

1・・・二流体ノズル、2・・・ベルトコンベア、3・・・アルミナ基板、4・・・攪拌槽、6・・・エアコンプレッサー

特許出願人 旭光学工業株式会社
代理人 弁理士 三浦邦夫



第1図



第2図

Date: May 24, 2006

Declaration

I, Michihiko Matsuba, President of Fukuyama Sangyo Honyaku Center, Ltd., of 16-3, 2-chome, Nogami-cho, Fukuyama, Japan, do solemnly and sincerely declare that I understand well both the Japanese and English languages and that the attached document in English is a full and faithful translation of the copy of Japanese Unexamined Patent No. Hei-3-65579 laid open on March 20, 1991.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'm. matsuba', with a stylized, flowing script.

Michihiko Matsuba

Fukuyama Sangyo Honyaku Center, Ltd.

METHOD FOR MANUFACTURING CERAMICS MATERIAL HAVING CALCIUM
PHOSPHATE POROUS MEMBRANE

Japanese Unexamined Patent No. Hei-3-65579

Laid-open on: March 20, 1991

Application No. Hei-1-198730

Filed on: July 31, 1989

Inventor: Tetsuro OGAWA

Kazuhiro NAGANUMA

Applicant: Asahi Optical Co., Ltd.

Patent Attorney: Kunio MIURA

SPECIFICATION

1. TITLE OF THE INVENTION

METHOD FOR MANUFACTURING CERAMICS MATERIAL HAVING CALCIUM
PHOSPHATE POROUS MEMBRANE

2. WHAT IS CLAIMED IS;

1. A method for manufacturing a ceramics material having
a calcium phosphate porous membrane, the method comprising the
steps of:

atomizing and applying a slurry containing 0.1 to 10% by weight
of calcium phosphate having a primary particle diameter of
1000Å or less and Ca/P ratio of 1.5 to 1.666 onto a ceramics

substrate, the slurry having a viscosity of 10 cp or less;
drying the ceramics substrate onto which the slurry is
atomized and applied; and
firing the ceramics substrate at 700°C to 1400°C.

2. The method for manufacturing the ceramics material according to claim 1, wherein the slurry is atomized and applied using a two-fluid nozzle in a manner that a volume ratio of slurry supply quantity/air supply quantity is set to be 1/3600 to 1/1000.

3. The method for manufacturing the ceramics material according to claim 1, wherein the two-fluid nozzle scans the substrate desired to be atomized and applied, at a speed of 10 to 100 cm/second.

4. The method for manufacturing the ceramics material according to claim 1, wherein the calcium phosphate has a high purity of 99.5% or more.

3. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[Field of the Invention]

The present invention relates to a method for manufacturing a ceramics material having a calcium phosphate porous membrane useful as an adsorbent, a separating agent, a biomaterial, a bioreactor and a sensor or the like.

[Prior Arts and Problems]

Since a calcium phosphate compound such as hydroxyapatite has excellent biocompatibility, the various applications of the calcium phosphate compound as the biomaterial have been examined. For example, Japanese Unexamined Patent Publication No. Sho-61-213056 discloses the following method. The method includes the steps of: calcining calcium phosphate manufactured by a wet process at about 500 to 1000°C to produce a raw material powder for a molded body; mixing a binder to the raw material powder and molding the raw material powder into a desired shape; mixing the raw material powder for the molded body with another binder to produce a slurry; and applying the slurry to the molded product, drying and firing the molded product to which the slurry is applied to manufacture the biomaterial. However, this method using the binder increases the manufacturing cost.

Furthermore, Japanese Unexamined Patent Publication No. Sho-62-297284 discloses the formation of a calcium phosphate membrane due to a thermal spray. However, with this method, the adhesion strength of the membrane is low and it is difficult to control the fine pore diameter of the membrane.

[Object of the Invention]

It is an object of the present invention to provide a method for efficiently and inexpensively manufacturing a ceramics

material having a calcium phosphate porous membrane which is extremely thin on a ceramics substrate and has a uniform film thickness.

[Constitution of the Invention]

A method for manufacturing a ceramics material having a calcium phosphate porous membrane of the present invention includes the steps of: atomizing and applying a slurry containing 0.1 to 10% by weight of calcium phosphate having a primary particle diameter of 1000Å or less and Ca/P ratio of 1.5 to 1.666 onto a ceramics substrate, the slurry having a viscosity of 10 cp or less; drying the ceramics substrate onto which the slurry is atomized and applied; and firing the ceramics substrate at 700°C to 1400°C.

The calcium phosphate used for the present invention has the Ca/P ratio of 1.5 to 1.666. Since the Ca/P ratio of less than 1.5 causes the formation of calcium pyrophosphate at the time of firing, a porous membrane cannot be formed. The Ca/P ratio exceeding 1.666 causes the formation of calcium oxide CaO at the time of firing, and the surface becomes alkaline. When the Ca/P ratio is 1.666, the most stable hydroxyapatite is produced.

The present invention uses the calcium phosphate having the primary particle diameter of 1000Å or less. The primary

particle diameter exceeding 1000Å causes a reduction in sintering activity of particles, and thereby the bonding of the particles is weakened, and the membrane intensity is reduced. Furthermore, the bonding of calcium phosphate particles to the substrate is also weakened. When the ceramics material is used for adsorbing and fixing protein, enzyme and virus or the like, the fine pore diameter of the membrane is optimally 100 to 1000Å, and it is necessary that the primary particle diameter does not exceed 1000Å so as to form such a fine pore diameter. Also, even when the ceramics material is used for a gas sensor and a humidity sensor or the like, the fine pore diameter having the above range is preferable.

Such calcium phosphate can be manufactured by any known method, and for example, can be synthesized by a wet process in which a calcium compound and a phosphate compound are reacted in water.

It is preferable that the calcium phosphate used for the present invention has a high purity of 99.5% or more, and in other words, it is preferable that impurities are less than 0.5% by weight. When the ceramics material obtained by the present invention to which a biopolymer or the like is fixed is applied as a bioreactor or the like, it is necessary that the ceramics material should not contain heavy metals harmful

to living bodies such as lead and arsenic. It is desirable that the concentration of impurities affecting an electrical property is as low as possible in the case of the application of the change of resistance in the gas sensor or the like in view of the improvement and stabilization in the performance of the sensor. Therefore, it is necessary to use materials having high purity. For example, when calcium hydroxide is used as the calcium compound, ultra-high purity calcium hydroxide (CSH, manufactured by K. K. Nippon Sekkai Kogyo-sho), the calcium hydroxide obtained by firing JIS special grade calcium carbonate at 1000°C and hydrating the fired calcium carbonate with pure water, or other calcium hydroxide is used. When a phosphoric acid is used as the phosphate compound, it is preferable to use a special grade phosphoric acid according to the JIS standard.

In the present invention, the high purity material as described above is used. First, a slurry containing 0.1 to 10% by weight of a calcium phosphate compound having a Ca/P ratio of 1.5 to 1.666 is manufactured. The concentration of less than 0.1% by weight provides only a thin coated film, and the productivity is decreased. However, since the concentration exceeding 10% by weight may increase the viscosity, it becomes difficult to micronize the slurry in the

case of atomizing the slurry from a two-fluid nozzle. Therefore, a nozzle may be blocked and unevenness such as liquid sag may occur at the time of the application.

It is necessary that the viscosity of the calcium phosphate slurry is 10 cp or less. The viscosity exceeding 10 cp may cause blockage of the spray nozzle.

Though the above calcium phosphate slurry is atomized and applied onto the ceramics substrate in the present invention, any ceramics such as calcium phosphate ceramics, alumina ceramics and zirconia ceramics can be used as the ceramics substrate. These substrates may be previously sintered and calcined. Also, the substrates may be a pressed powder body, a compact body or a porous body.

Though a device used for atomizing and applying is not particularly limited, the two-fluid nozzle capable of micronizing liquid drops using air pressure is preferable. It is preferable that a volume ratio of slurry supply quantity/air supply quantity is set to be 1/3600 to 1/1000 when the slurry is atomized and applied using the two-fluid nozzle. More specifically, it is preferable to respectively set the slurry supply quantity, the air supply quantity and the air pressure to 0.5 to 4 L/hour, 30 to 70 L/minute, and 4 to 7 kg/cm². Since the excessive supply quantity of the slurry causes the

unevenness due to liquid sag and less air quantity or the low air pressure also causes unevenness due to liquid sag, the above ranges are preferable. Such liquid sag is believed to take place since the liquid drops of mist atomized from the nozzle are enlarged.

Furthermore, the two-fluid nozzle scans a substrate desired to be applied, at a speed of 10 to 100 cm/second, and thereby the slurry can be uniformly applied. The slow scanning rate causes unevenness due to liquid sag, and a too fast scanning rate reduces the film thickness to bring about difficulty in the formation of a uniform porous layer.

The application amount of the calcium phosphate slurry can be suitably determined according to products as the object so that a desired porous membrane can be obtained after firing.

After the calcium phosphate layer atomized and applied is dried as described above, the calcium phosphate layer is fired at 700 to 1400°C. The fine pore diameter can also be controlled by changing the sintering temperature. Generally, the growth of the primary particles advances with a rise in the sintering temperature to increase the fine pore diameter. However, when the density of the primary particle is high, compaction may take place.

[Example of the Invention]

Next, though the present invention is further explained in detail based on the Example, the present invention is not limited thereto.

Example 1

A calcium hydroxide slurry and a phosphoric acid aqueous solution having a purity of a reagent special grade level were blended so that Ca/P molar ratio was set to be 5/3, and were reacted at 25°C to synthesize a slurry containing rod-like hydroxyapatite primary particles having an average particle size of about $500\text{\AA} \times 1000\text{\AA}$ by a known wet process. The final solid content was set to 2%. After the obtained hydroxyapatite slurry was dispersed by ultrasonic waves and a homogenizer, the hydroxyapatite slurry was moved to a stirring tank, and the hydroxyapatite slurry was atomized and applied onto an alumina substrate using an air atomizing nozzle manufactured by Spraying System Company, as a two-fluid nozzle while the hydroxyapatite slurry is stirred. As the alumina substrate, an alumina ceramics substrate ($30 \times 30 \times 1$ mm) for a hybrid IC was used.

FIG. 1 shows a method for applying the hydroxyapatite slurry. A belt conveyor 3 for moving the alumina substrate 2 was set below the two-fluid nozzle 1 so that the distance between the nozzle and the substrate is 30 cm. The moving speed of the

substrate was set to 10 cm/second. The slurry (viscosity: 2 cp) of 2 L/hour was supplied to the two-fluid nozzle 1 using a pump 5 from a stirring tank 4, and air of 60 L/minute was supplied from an air compressor 6. The air pressure was 6 kg/cm².

Thus, after an apatite layer was applied onto the alumina substrate, the apatite layer was dried at room temperature, and was then heated to 1100°C at a temperature rising rate of 100 °C/hour in an electric furnace. The apatite layer was held and fired at the temperature for 2 hours. A scanning electron microscope observed the cross section of the fired substrate, and as a result, the film thickness was about 2 μm, and the average fine pore diameter was 2000 to 5000Å.

FIG. 2 shows a scanning electron micrograph of a particle structure of the cross section of the substrate.

[Effects of the Invention]

According to the method of the present invention, the calcium phosphate porous membrane having a fixed film thickness can be easily and inexpensively formed on the ceramics substrate. In this case, the film thickness and the fine pore diameter can be easily controlled, and the adhesion strength of the porous membrane is also high.

Since the ceramics material having the calcium phosphate

porous membrane obtained by the present invention has the calcium phosphate porous membrane having high activity, the ceramics material is useful as the adsorbent, the separating agent, the biomaterial, the bioreactor and the sensor or the like.

4. BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 is an illustration of a method for applying a slurry. FIG. 2 is an electron micrograph showing a particle structure of a cross section of a ceramics material manufactured in Example 1.

[Description of Symbols]

1 ... two-fluid nozzle, 2 ... belt conveyor, 3 ... alumina substrate,
4 ... stirring tank, 6 ... air compressor

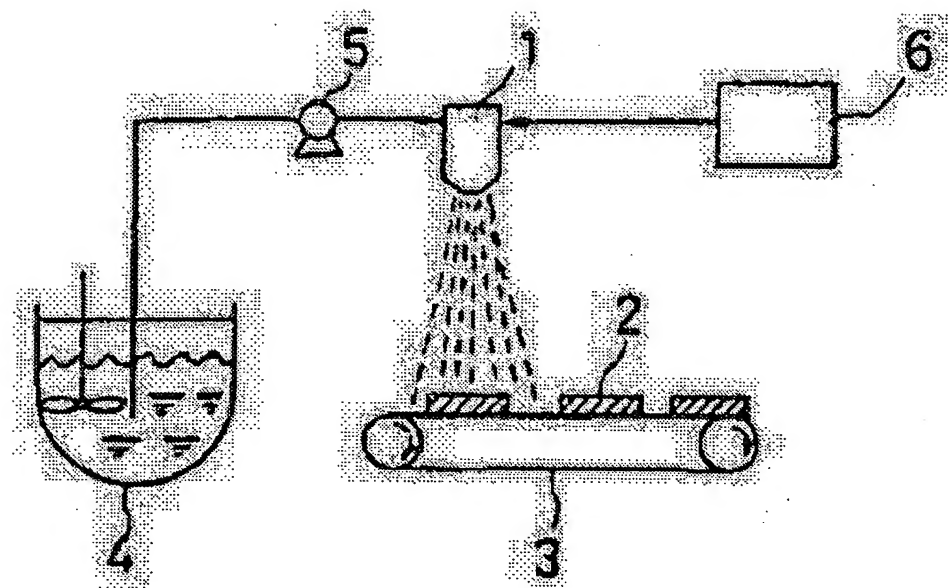


Fig.1

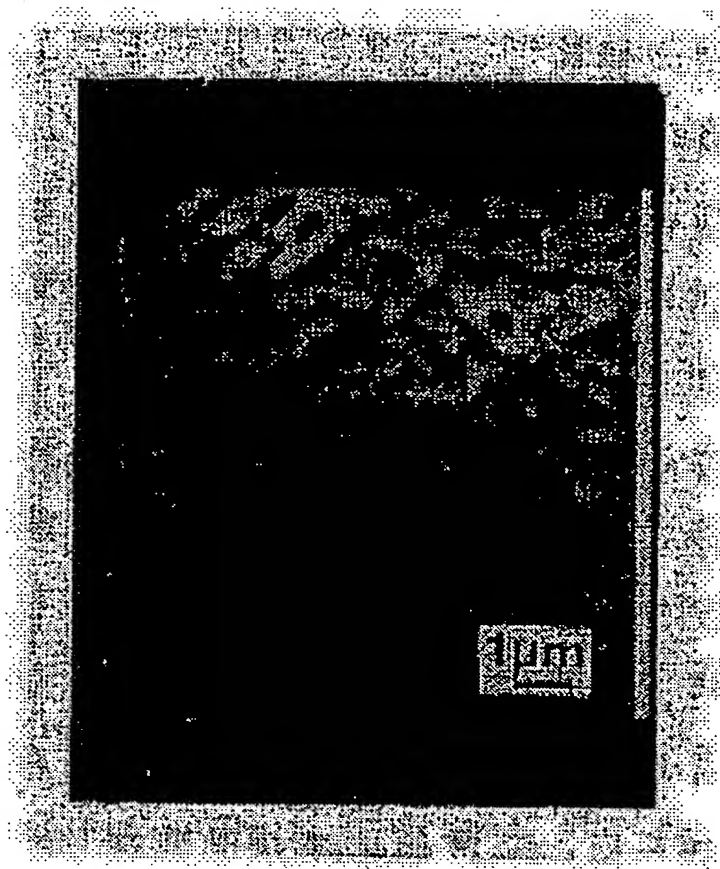


Fig.2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.